

(19) FRENCH REPUBLIC

**NATIONAL INSTITUTE  
OF INDUSTRIAL PROPERTY**

PARIS

(11) Publication No.: **2.187.808**

(For use only for filing  
and reproduction orders).

(21) *National Registration No:* **73.20820**

(For use only for annual payments,  
official copy requests and all other  
correspondence with the I.N.P.I.)

**PATENT APPLICATION**

**1<sup>ST</sup> PUBLICATION**

- (22) Filing date June 7, 1973, at 4:19 p.m.  
(41) Date the application was made available to the public B.O.P.I. - "Lists" No. 3 of 1/18/1974
- (51) International Classification (Int. Cl) C 08 d 5/02; B 29 h 17/00; B 60 c 11/00.
- (71) Applicant (Company known as): THE FIRESTONE TIRE & RUBBER COMPANY, residing in the United States of America.
- (73) Holder: *Idem* (71)
- (74) Agent: Simonnot, Rinuy, Santarelli.
- (54) Production of a composition for treads for tire casing.
- (72) Invention of:
- (33) (32) (31) Conventional priority: *Patent application filed in the United States of America on June 8, 1972, No. 260.793 in the name of Joseph C. Sanda, Jr.*

---

Documents may be purchased at the NATIONAL PRINTING OFFICE, 27, rue de la Convention - 75732 PARIS CEDEX 15

**BEST AVAILABLE COPY**

This invention concerns a new method for producing tire casings for vehicles. We can obtain the body or the carcass of the casing via centrifuge casting of a liquid rubber composition, and that therefore does not comprise any reinforcement elements. However, this composition may contain short fibers or pigments, etc., and it may, on analysis, have a typical composition for standard tire casing carcasses. The tread is not obtained through casting, but it is usually placed in a mold, and the carcass of the tire casing is positioned against this tread. If necessary, we can use an adhesive to bond or glue the casing of the tire-casing carcass to the tread.

The tread includes a reinforcement agent, such as furnace black, silica or a metal oxide, etc. This tread is shaped by elongation of the chains of a poly-carboxylated polymer from the class consisting of:

- (a) homopolymers or copolymers of conjugated dienes containing 4 to 6 carbon atoms (for example polybutadiene, polyisoprene, polychloroprene, polypiperylene, butadiene and isoprene copolymers, etc.),
- (b) copolymers of this type of conjugated diene and of a vinyl aromatic monomer (for example copolymers of butadiene and styrene, of isoprene and styrene, of butadiene and vinyl naphthalene, of butadiene and alpha-methyl styrene, etc.),
- (c) copolymers of this type of conjugated diene and of a vinyl nitrile monomer (for example copolymers of butadiene and of acrylonitrile, of isoprene and of acrylonitrile, of butadiene and alpha- or beta-methacrylonitrile, etc.),
- (d) olefin homopolymers or copolymers (for example isobutylene, a copolymer of ethylene and of propylene, etc.),
- (e) polyesters (for example polycaprolactone, polyethylene adipate, etc.), and
- (f) polyethers (for example poly(tetrahydrofuran), polypropylene, etc.). As a variant, we

can use poly-amino and poly-thio polymers coming from the same classes, alone or mixed with polycarboxylated polymers. The chains of the polycarboxylated materials are elongated using (1) an aliphatic or aromatic diepoxide resin, (2) an aziridine, (3) a carbodiimide, (4) a diisocyanate or (5) a glyceride, the reactions with this last agent being transesterification reactions. We can use auxiliary vulcanization by means of sulfur or peroxide. The above list of copolymers refers to rubbers produced from monomers that are used in percentages located in the usual percentage ranges for monomers, and these copolymers are derived from other monomers chosen from the appropriate classes. The polymer of the tread may include mixtures of polymers listed above, or it may also include mixtures of one or more of the aforementioned chain elongation agents.

The aliphatic or aromatic diepoxide resin may, for example, be chosen from a condensation product of epichlorhydrin and bisphenol A ("Epon 828"), a diglycidyl ether of Resorcinol; epoxidized dicyclohexene; epoxidized polyolefins; the diglycidyl ether of 1,4-butane-diol, etc. The aziridine may be tris- (1-(2-methyl)-aziridine)-phosphine oxide, "TEAMC" (cyanamide), HPT (cyanamide), experimental compounds "XD-7063" and "XD-7064" (Dow), etc. The carbodiimide may be chosen from among dicyclohexyl-carbodiimide, polycarbodiimide PCD (Naftone, Inc.), polycarbodiimide ID-59 (DuPont), etc. The diisocyanate may be toluene-2, 4-diisocyanate, hexamethylene diisocyanate, dianisidine diisocyanate, diphenyl-methane diisocyanate, etc. The glyceride may be soy oil, olive oil, palm oil, etc.

The reactions are known in practice, and the manufacturers of the bodies that are to be made to react may supply special instructions for the production of elongated chain polymers.

Thus, for example, the reaction of a carboxyl terminated liquid polybutadiene with a

diepoxide resin can be illustrated by the following equation:

[See original for equation]

In the equation, P represents the polybutadiene (or any of the aforementioned polymers) that are carboxylated and a general formula of the diepoxide resin is given in which R is an aliphatic or aromatic fragment. The indicator  $\underline{n}$ , for example, can be as low as around 4, but its value is generally higher, and is situated between 10 or 20 and 50 or 100 or even higher, high molecular weight polymers being preferred in general.

There may be more than two carboxyl groups connected to the polybutadiene unit. Whatever the number of carboxyl groups, an equal number of epoxide groups (or of other chain elongating groups) is necessary to achieve the reaction, as illustrated in the equation, and this is true whether the elastomer is polybutadiene or any other elastomer. The ratio of epoxide to COOH, as represented by the formula, is at least equal to 1.00: 1, and this is true regardless of the number of epoxide groups present, and regardless of the diepoxide used to trigger the reaction. The ratio between epoxide groups and carboxyl groups may be equal to 1.0:1, or be as high as 2.5:1 or 3.5:1 or even higher. For the reaction between carboxyl groups and epoxide groups, we generally use catalysts like DABCO, dimethylamino-methyl-phenol,

2,4,6-tri(dimethylamino-methyl)-phenol, 3,5-di-isopropyl-salicylato-chrome-(III), etc. In general, the tendency toward the auto-polymerization of the epoxide resin increases as the epoxide groups/COOH groups ratio increases. Strong concentrations of amine-type accelerators tend to encourage this auto-polymerization. When we use other chain elongation agents, the ratios between the chain elongation agent and the carboxyl group are situated in the same ranges as those described for the epoxide/COOH ratio. We can advantageously use auxiliary vulcanization processes by means of sulfur or a peroxide by using one to four or up to eight parts auxiliary vulcanization agents per one hundred parts of polymer.

The quantity of diepoxide (or of another chain elongation agent) to be used depends on the following factors:

- (1) the molecular weight of the polymer;
- (2) the number of functions (or functionalities) of the polymer;
- (3) the molecular weight of the chain elongation agent;
- (4) the number of functions (functionalities) of the chain elongation agent;
- (5) the quantity or reactive impurities; and
- (6) the reactive sites located on the surfaces of the fillers that are used, such as furnace black, etc.

Thus, it is impossible to suggest the precise quantity of these chain elongation agents it is necessary to use.

The elongation of carboxyl terminated polymers chains under the influence of other chain elongation agents is known in practice and, as a general rule, the reactions are catalyzed by known catalysts.

We can incorporate solid rubber, rubber scrap and regenerated rubber, etc., in the tread. The

tread made according to this invention will include any large quantity of vulcanizate coming from a polymer having a skeleton containing two or more carboxyl, amino or thio groups whose chains have been elongated as described, and the elastomer of the tread may contain up to 100 percent of this polymer.

To produce tire casings via centrifuge casting, we used a certain number of elastomer materials. These materials are chosen due to their flow aptitude properties, with the possibility of subsequent hardening making them take on an appropriate rubbery state for use in vehicle casing, whether these covers are pneumatic or non-pneumatic (solid tires). It has been found, however, that desired properties for the tread of a casing, such as skid resistance, etc., are not compatible with the properties necessary for the sidewalls, such as mechanical durability and a high modulus, for example. As a consequence, the production of composite covers was suggested in which different materials are used for the tread portion and for the carcass or the sidewalls of the casing. This type of construction uses a pre-formed section of tread, formed of a composition of natural or synthetic solid rubber, that is placed in a mold; through centrifuge molding onto this tread, we obtain the sidewalls made of a polyurethane composition in order to form a composite casing. See, for example, British patent No. 1 118 428. The main difficulty in this type of assembly or construction resides in achieving good adhesion between the tread and the casing carcass, since these materials are very different chemically.

We can assume that the various formulations described in this document are similar to known formulations. However, the Applicant wishes to stress that the use of such formulations or mix

compositions to produce tire tread separate from the carcasses or bodies of these tire casings is novel and patentable.

We must now distinguish the tread compositions that are used to implement this invention from other compositions for tires, since these tread compositions must have good tensile characteristics both in dry and wet state, and good skid resistance. It is important that, if a tire skids, the tread is not heated to the point of causing the rubber to melt enough to prevent the tire from still having good skid resistance. Compositions for tread must be abrasion-resistant in order to have a long possible service life. Likewise, uncured tread compositions may be much stiffer than those used in the rest of the carcass of a tire casing.

The composition for tread may be a mixture of the different polymers indicated here, and this composition may contain small quantities of other elastomers. It will include at least 25 or 50 percent, or even more of a polycarboxylated, thio or amino polymer. The polymer may comprise more than two reactive groups per chain. It may have up to 5 reactive groups or even more in certain cases. However, the average number of functions will not usually be higher than 3.0. The average number of functions (or functionalities) is determined from data concerning the content of the carboxyl, thio or amino group (for example the data obtained through titration with KOH) and from data concerning the molecular weight (for example the molecular weight determined by vapor-phase osmometry, the molecular weight determined by measuring the viscosity in diluted solution, size-exclusion or gel permeation chromatography, etc.), and there are considerable problems in obtaining a precise indication of the

number of functional groups in this manner.

The mix ingredients that are found in the composition for tread may belong to any type of reinforcement agent, for example furnace black like GPF, ISAF, SAF, etc., precipitated silica, etc. We can use any type of softening oil such as paraffin, naphthenic or aromatic oils, dioctyle phthalate, etc. Highly aromatic oils seem to offer certain advantages compared to other oils.

As used here, the term "pigment" includes reinforcement pigments, antioxygen or antioxidants, anti-ozones, fillers, sulfur, peroxides, etc.

We can use various types of antioxygens, anti-ozone, etc., as suggested by the prior practice of using these compounds in rubbers. However, phenols having steric prevention capabilities are probably the most useful, for they are probably the compounds that react the least with the chain elongation agents.

We can use any of the usual peroxides to complete vulcanization.

We can subject to chain elongation, alone or in mixtures with carboxyl terminated polymers groups, other polymers having different terminal groups, like amino terminated polymers (but not those terminated by tertiary amino groups) and having skeletons that come from polyester polyethers, polybutadiene, a butadiene-styrene copolymer, etc., and thiol terminated polymers having the same types of skeletons. We can use the same chain elongation agents with polymers comprising amino and thiol terminal groups as those used for carboxylated polymers.

The operating method for producing compositions for tread usually involves two stages. During



the first stage, we pre-mix and grind, preferably in a three-roll or cylinder paint grinding mill, an "Attritor" grinding mill, a Brabender mixer, etc., the polymer and all the ingredients of the mixture, except the chain elongation agents, in order to finely disperse the reinforcement pigments and the other types of pigments. We call this material a "masterbatch," and this material has an almost infinite storage life. During the second stage, the chain elongation agent is incorporated into the masterbatch, and the resulting composition for tread is placed in the mold just before casting the carcass of the tire casing on this tread. Mixing is conveniently done in the same type of apparatus as the one used to produce the masterbatch or in another type of mixing chamber like a Baker-Perkins mixer. The time interval that elapses between the moment the chain elongation agent is mixed in the masterbatch and the moment the tread composition is cast must be as brief as possible. The adhesion of the tread to the rest of the casing or to the casing carcass depends on a slight elongation of the chains of the tread composition before the carcass composition is added to the mold. We can also control the speed or the rate of elongation of the chains by varying the percentage of catalyst present.

What is indicated above is given by way of illustration, and, if desired, other operating methods and another apparatus can be used.

The sole figure of the appended drawing is a cross-section of a tire casing prepared according to this invention. The tread (A) may have any desired thickness, and the line or separation zone between the tread (A) and the rest of the casing (carcass B) can vary in location and configuration. The casing beads are designated by C.

The invention proposes a composition for tread onto which a tire-casing carcass can be molded

via centrifuge molding. The tread portion and the sidewalls portion have different properties, but they are firmly attached to one another to produce an integral structure. An adhesive may be used to unite these two portions.

The tire casing is usually formed by first placing the composition for tread in a tire casing mold, and by then placing the composition that creates the carcass of the tire casing against the tread, for example via centrifuge casting of a liquid composition against the tread. We can also place a standard casing body or carcass against the tread. The tread composition and casing carcass composition are then cured together, which forms a solid bond between these compositions. When necessary, an adhesive may be used.

We can place cables or reinforcement plies on the tread in the mold before pouring the composition for forming the carcass of the tire casing, but reinforcement is not necessary. If so desired, we can incorporate short reinforcement filaments in the tread composition.

To produce the tread composition, we can freely mix or interchange the thio or amino polycarboxylated polymers, and we can achieve chains elongation by using mixtures of chain elongation agents.

The optimum level or percentage of chain elongation agent can be conveniently determined by curing small quantities of a masterbatch with the addition of various proportions of a chain elongation agent (using various ratios of the chain elongation agent to the terminal reactive groups), and by choosing from these proportions the ratio that gives the desired

properties of the vulcanizate.

Practice refers to an apparatus that can be used for casting tire casings like, for example, what is described in US patent No. 3 555 141. We can use this type of apparatus, potentially improved, to produce tire casings using the tread compositions of this invention. The beads are supported in the cavity of the mold in any appropriate manner. The tread is appropriately placed in the portion of the mold corresponding to this tread, and the composition for the carcass of the tire casing is cast or placed in another manner against this tread. We can use a standard composition for tire casing bodies or carcasses. Appropriate compositions for casting this carcass are known in practice. We can refer, for example, to British patent No. 1 139 643.

This invention concerns the production of compositions for tread in a mold. We can cast the tire casing carcass onto the tread composition in the mold via centrifuge casting. The tread composition is usually so viscous that it does not pour easily during cast molding of the carcass. We can apply this tread composition in the mold using a trowel or via an analogous process, and we can use a template, similar to, although a bit longer than, the one described in US patent No. 3 555 141 cited earlier.

During molding of a tire casing, it may prove desirable to use a separation agent, such as a poly-(methyl-silicone) oil that is sprayed in an aerosol onto the internal surfaces of the mold to facilitate the separation of the molded product from the mold.

The following examples serve to illustrate, but not to limit, the invention.

In the following examples, we use commercial brands and designations to identify the materials

for which the compositions are given below:

"Adiprene L-167": Isocyanate terminated liquid poly-tetrahydrofuran; 6.3 percent NCO. Density: 1.07 +/- 02; produced by DuPont.

"DABCO": 1,4-diaza-bicyclo[2.2.2]-octane.

Diaziridine

"XD-7063": Experimental diaziridine polymer having a typical amine equivalent weight of 300; sold by The Dow Chemical Company.

Diaziridine

"XD-7064": Like "XD-7063," except that the typical amine equivalent weight is 560.

"DiCup 40 C": 40% dicumyl peroxide, sold by Hercules.

Enjay "EMD-590": Carboxyl terminated liquid polyisobutylene, sold by Enjay.

"Epon 828": Condensation product of epichlorhydrin and bisphenol A, sold by Shell

"V-780" epoxide resin/  
furnace black mixture: 10/90 furnace black/epoxide resin paste sold by The Color Division of Ferro Corp.

"Ethyl 702": 4,4'-methylene-bis (2,6-di-ter-tio-butyl-phenol), anti-oxygen produced by Ethyl Corporation.

"Flexol EPO" plasticizer: Epoxydized soy oil, sold by Union Carbide.

ISAF Black:	Intermediary oil furnace black that is super-resistant to abrasion.
"Jeffamine D-2000":	Amino terminated liquid polyoxypropylene; sold by Jefferson Chemical Co.
MOCA:	Methylene-bis-ortho-chloranilin, sold by DuPont.
SAF Black:	Furnace black that is super-resistant to abrasion.
"Shell Dutrex 916":	Rubber softening oil, sold by Shell Oil Company.
"Silicone Oil DC-200":	Silicone oil, sold to lubricate molds and produced by Dow-Corning Company.
"Thiokol HC-434":	Carboxyl terminated liquid polybutadiene sold by Thikol.
The properties indicated below were determined by application of the following well-established tests:	
DOT Endurance:	MVSS 109 endurance test of the Department of Transportation (U.S. Federal Department of Transportation )
Compression set:	ASTM D-395 – Method B
Adhesion:	ASTM D-413-39 – Machine process; strip samples
100 percent or 300 percent modulus- Tensile strength:	ASTM D-412-62 T – Die "C"
Tear strength (crescent):	ASTM D-624-54 – Die "B"

Shore A hardness: ASTM D-2240-64 T  
 Steel ball bounce J.H. Dillon, I.B. Prettyman and G.L. Hall – J. Appl. Phys., 15,  
 309 (1944).

In examples 1 and 2 that follow, we give two groups of properties: the properties of the vulcanizate obtained in the laboratory and the results of the tire tread behavior study. In most cases, the two groups of results come from the vulcanization of the same tread mixture. The exceptions to this rule are indicated in the case of particular examples.

Since several tire casings are produced using the composition of each example, we give average results for the properties of the vulcanizates obtained in the laboratory.

The examples that concern the production of a tire casing include the results of tests performed on casings with tread of compositions whose formula is given separately in each example, and having tire casing carcasses prepared using the following mixture:

	<u>Parts by weight</u>
“Adiprene L-167”	100
Silicone oil “DC-200”	0.1
“V-780” epoxide resin and furnace black mixture	2.5
Di (2-ethyl-hexyl) phthalate	[Illegible]
MOCA	19, 20 or 21.

In certain cases, we did not give any special color to the casing carcass, and we then do not incorporate the “V-780” epoxide resin and furnace black mixture. The variation in the MOCA content is due to variations, from one batch to another, of the percentage of NCO in the “Adiprene L-167,” and we use more MOCA for the compositions with a higher NCO content.

The composition formula is given only by way of illustration, and we can use other compositions in which there are elastomers comprising sites capable of reacting with the reactive sites found in the tread compositions.

The carcass composition is prepared in a stainless steel container that can be used under pressure (autoclave), equipped with a mechanical agitator, a heating blanket and a cooling blanket, connections for the supply of nitrogen and to create a vacuum in the free space of the container, and a discharge line comprising a valve and situated at the bottom of the container. The prepolymer and all the ingredients except MOCA are placed in the container together, and the container is closed. Then a vacuum corresponding to 3 to 5 millimeters of absolute pressure is created in the container, and the contents are agitated and heated at 72° C for two hours, after which the container is opened and the free space in this recipient is swept with nitrogen.

The MOCA is melted, it is undercooled to 37° C and added to the container while it is agitated. Another vacuum is created, and the mixture is agitated for three minutes. Then pressurized nitrogen is introduced into the container, and the contents are pushed out via the discharge line into a mold against the tread composition, previously applied in the portion of the mold corresponding to the tread. The centrifuge rotation of the mold is maintained and the temperature of the oven is kept at 121° C for two hours, after which free air rotation is maintained to cool the mold. At the end of this time period, the rotation is stopped and the casing is withdrawn from the mold. Most of the tread cures completely during this cycle.

Examples illustrating the compositions that can be used to form the tread are given hereinbelow.

Example 1Mixture composition:

- 100 parts "Thiokol HC-434"
- 50 parts ISAF black
- 5 parts "Shell Dutrex 916"
- 1 part "Ethyl 702"
- 3 parts DABCO
- 23.3 parts "Epon 828"

All the ingredients except "Epon 828" are mixed in a three-roll paint mill to product a masterbatch. This masterbatch and "Epon 828" are mixed in a Baker-Perkins mixer (for tire casings), the mixture is spread by hand in the molds and allowed to hardened for three hours at 100° C.

Physical properties:

Tensile strength:	124.25 kg/cm <sup>2</sup> at 230 percent elongation
Tensile strength at 100° C:	52.5 kg/cm <sup>2</sup> at 150 percent elongation
Tear strength at 100° C:	44 kg per 2.54 centimeters
Bounce at 22.8° C:	60 percent.
Bounce at 100° C:	44 percent.
Shore A hardness:	87
Compression set after twenty-four hours of compression at 70° C	76 percent
Adhesion to a cast carcass composition	34 kg per 2.5 centimeters at 22.8° C

The compression set tests and adhesion tests were performed on the same laboratory batch.

Tire tread properties

(Dimension E 78-14)

DOT endurance: 930 km – swelling of the tread



Operating process for vulcanization of the tread:

Using a heated template (71° - 77° Celsius), the tread is applied in the mold for producing tire casings, and the composition is pre-hardened for thirty minutes at 107° C.

The tread is allowed to cool for fifty-nine minutes, while various assembly operations are performed, then heated again for eight minutes at 107° C. Then in two minutes the composition for carcass is cast (the heating devices are still operating and are set at 107° C), and we continue to heat at 107° C for twenty more minutes. We then apply the main curing (two hours at 121° C), after which the tire casing is cooled by turning it for one hour.

Example 2Mixture composition:

- 100 parts "Thiokol HC-434"
- 50 parts ISAF black
- 10 parts "Shell Dutrex 916"
- 1 part "Ethyl 702"
- 3 parts DABCO
- 22.98 parts "Epon 828"

Physical properties (all the samples were cured for three hours at 100° C):

Normal tensile strength: 24.5 kg/cm<sup>2</sup> at 470 percent elongation

After four days of  
aging at 100° C

Celsius:

- Tensile strength 99.75 kg/cm<sup>2</sup> at 400 percent elongation
- Tear strength (crescent)

at 100° C 11.3 kg/2.54 centimeters

- Bounce at 22.8° C 53 percent

- Bounce at 100° C 27 percent

- Shore A hardness 72

Compression set

after twenty-four hours of

compression at 70° C 26 percent

Properties of the tread of the tire cover (dimensions E 78-14)

DOT Endurance: 16 kilometers, tread separates completely from the carcass

Operating procedure for curing the tread:

The curing cycle is the same in this case as for example 1, except that the various assembly operations take ninety-two minutes.

### Example 3

#### Mixture composition:

- 100 parts "Enjay EMD-590"

- 25 parts ISAF black

- 5 parts DABCO

- 30.6 parts "Epon 828"

#### Physical properties

- Tensile strength (after thirty-five minutes of curing at 149° C: 82.25kg/cm<sup>2</sup> at 160 percent elongation

- Bounce (after fifty-five minutes of curing at 149° C:

At 22.8° C: 12 percent

At 100° C: 27 percent

- Shore A Hardness

(after fifty-five minutes of curing at

149° C) 84

- Compression set

after twenty-two hours of compression

at 70° C (fifty-five minutes of curing

at 149° C) 48 percent

Example 3 shows the use of carboxyl terminated liquid polyisobutylene in a tread mix composition.

Example 4

Mixture composition:

- 100 parts "Thiokol HC-434"
- 50 parts ISAF black
- 5 parts "Shell Dutrex 916"
- 1 part "Ethyl 701"
- 3 parts DABCO
- 17.5 parts "Epon 828."

Physical properties:

- Normal tensile strength

(after fifty-five minutes of curing at

149° C) 84 kg/cm<sup>2</sup> at 540 percent elongation

- After four days of aging

at 100° C, tensile strength (fifty-five minutes

of curing at 149° C) 113.75 kg/cm<sup>2</sup> at 280 percent elongation

- Tensile strength at

100° C (fifty-five minutes of curing

at 149° C) 42 kg/cm<sup>2</sup> at 370 percent  
elongation

- Tear strength (crescent)  
at 100° C (after fifty-five minutes  
of curing at 149° C): 84 kg/2.54 centimeters

- Steel ball bounce (after  
seventy-two minutes of curing at 149° C):  
At 22.8° C 52 percent  
At 100° C 33 percent

- Shore A hardness (after  
seventy-two minutes of curing  
at 149° C) 76
- Compression set  
after twenty-two hours of  
compression at 70° C (seventy-two  
minutes of curing at 149° C) 63 percent

The composition of example 4 is similar to that of examples 1 and 2, except that we use less "Epon 828." Note the improvement in the tear strength test at 100° C.

#### Example 5

#### Mixture composition:

- 100 parts "Thiokol HC-434"
- 50 parts ISAF black
- 5 parts "Shell Dutrex 916"
- 1 part "Ethyl 702"
- 0.5 part DABCO
- 10.5 parts "Epon 828."

#### Physical properties:

- Tensile strength  
under normal conditions (after  
eighty minutes of curing at  
160° C): 11.9 kg/cm<sup>2</sup> at 310 percent elongation
- After four days of  
aging at 100°C, tensile strength  
(eighty minutes of

curing at 160° C): 73.5 kg/cm<sup>2</sup> at 270 percent elongation

- Steel ball bounce

(after one hundred four minutes

of curing at 160° C):

At 22.8° C: 31 percent

At 100° C: 18 percent

- Shore A hardness

(after thirty-four minutes of curing

at 160° C): 55

- Compression set

after twenty-two hours of compression

at 70° C (one hundred four

minutes of curing at 160° C) 76 percent

In the composition of example 5, there are only 10.5 parts of "Epon 828" per one hundred parts of polymer in order to reduce autopolymerization of the epoxide resin to its minimum.

#### Example 6

##### Mixture composition:

- 100 parts "Thiokol HC-434"
- 50 parts ISAF black
- 5 parts "Shell Dutrex 916"
- 1 part "Ethyl 702"
- 0.5 part DABCO
- 2.5 parts "DiCup 40 C:
- 10.5 parts "Epon 828"

##### Physical properties:

- Tensile strength

under normal conditions (after

eighty minutes of curing at

160° C): 55.3 kg/cm<sup>2</sup> at 380 percent elongation

- After four days of

aging at 100°C, tensile strength

(eighty minutes of curing at 160° C): 98 kg/cm<sup>2</sup> at 210 percent elongation

- (after one hundred four minutes

of curing at 160° C):

At 22.8° C 37 percent

At 100° C 46 percent

- Shore A hardness

(after one hundred four minutes of

curing at 160° C): 57

- Compression set

after twenty-two hours of compression

at 70° C (one hundred four minutes

of curing at 160° C): 24 percent

Example 7 shows the use of the plastifier "Flexol EPO," which is an epoxidized soy oil. The average content of epoxide is only 1.5 epoxide groups per glyceride group, and the elongation of the chains takes place in part via a trans-esterification reaction.

#### Example 8

##### Mixture composition:

- 100 parts "THIOKOL HC-434"
- 50 parts ISAF black
- 5 parts "Shell Dutrex 916"
- 1 part "Ethyl 702"
- 3 parts DABCO
- 2.5 parts "DiCup 40 C"
- 25.2 parts "Flexol EPO"

##### Physical properties:

- Tensile strength

under normal conditions (after

eighty minutes of curing at

160° C): 61.25 kg/cm<sup>2</sup> at 160 percent elongation

- After four days of

aging at 100°C, tensile strength

(eighty minutes of curing at 160° C): 77.7 kg/cm<sup>2</sup> at 120 percent elongation

- Steel ball bounce

(after one hundred four minutes

of curing at 160° C):

At 22.8° C 38 percent

At 100° C 48 percent

- Shore A hardness

(after one hundred four minutes of

curing at 160° C): 60

- Compression set

after twenty-two hours of compression

at 70° C (one hundred four minutes

of curing at 120° C): 18 percent

Example 8 is similar to example 7, except that we used auxiliary curing with a peroxide.

#### Example 9

#### Mixture composition:

- 71.5 parts "Thiokol HC-434"
- 28.5 parts "Jeffamine D-2000"
- 35.8 parts ISAF black
- 7 parts "Shell Dutrex 916"
- 2.14 parts DABCO
- 0.72 part "Ethyl-702"
- 22.2 parts "Epon 828"

#### Physical properties:

- Tensile strength

under normal conditions (after

forty-five minutes of curing at

138° C): 67.5 kg/cm<sup>2</sup> at 490 percent elongation

- After four days of

aging at 100°C, tensile strength

(forty-five minutes of curing

at 138° C): 101.5 kg/cm<sup>2</sup> at 330 percent elongation

- Steel ball bounce

(after one hundred four minutes

of curing at 138° C):

At 22.8° C 37 percent

At 100° C 28 percent

Shore A hardness



(after sixty minutes of  
curing at 138° C): 54

- Compression set

after twenty-two hours of compression

at 70° C (after sixty minutes  
of curing at 138° C): 75 percent

The composition of example 9 is a mixture of carboxyl-terminated polybutadiene and amino terminated polyoxypropylene, with elongation of the chains using an epoxide resin.

#### Example 10

##### Mixture composition:

- 100 parts "Thiokol HC-434"
- 50 parts ISAF black
- 25 parts "Shell Dutrex 916"
- 1 part "Ethyl 702"
- 10.8 parts Triethylamine
- 97.2 parts Diaziridine "XD-7063"

##### Physical properties:

- Tensile strength

under normal conditions (after

forty-five minutes of curing at

138° C): 77 kg/cm<sup>2</sup> at 100 percent elongation

- Crescent tear at

22.8° C (after forty-five minutes

of curing at 138° C): 61.5 kg/2.54 centimeters

- Steel ball bounce

(after forty-five minutes

of curing at 138° C):

At 22.8° C: 41 percent

At 100° C: 50 percent

- Shore A hardness

(after forty-five minutes of curing

at 138° C): 75

- Firestone flexometer

test (after sixty minutes of

curing at 138° C), temperature

after 1 hour of testing 138° C

- Compression set

after twenty-two hours of compression

at 70° C (after forty-five minutes

of curing at 138° C): 44 percent

#### Example 11

#### Mixture composition:

- 100 parts "Thiokol HC-434"
- 50 parts ISAF black
- 25 parts "Shell Dutrex 916"
- 1 part "Ethyl 702"
- 10.8 parts Triethylamine
- 157.3 parts Diaziridine "XD-7064"

#### Physical properties:

- Tensile strength

under normal conditions (after

forty-five minutes of curing at

138° C): 63.7 kg/cm<sup>2</sup> at 10 percent elongation

- Steel ball bounce

(after forty-five minutes

of curing at 138° C):

At 22.8° C: 28 percent

At 100° C: 30 percent

- Shore A hardness

(after forty-five minutes of curing

at 138° C): 62

- Compression set

after twenty-two hours of compression

at 70° C (after forty-five minutes

of curing at 138° C): 76 percent

Examples 10 and 11 show curing, using diaziridine of carboxyl-terminated polybutadiene.

### CLAIMS

1 – Composition for tire casing tread, characterized in that it includes the product of the reaction of a polymer chosen from the class made up of homopolymers and polycarboxylated copolymers of conjugated dienes containing 4 to 6 carbon atoms, the polycarboxylated copolymers of such conjugated diene and a vinyl-aromatic monomer, the polycarboxylated copolymers of a such conjugated diene and a vinyl nitrile monomer, the polycarboxylated polymers of olefins containing 3 to 8 carbon atoms and polyethers and polycarboxylated polyesters, on the one hand, and of a compound that is made to react and chosen from the class made up of aliphatic and aromatic di-epoxidized resins, diaziridine, carbodiimides, diisocyanates and glycerides, on the other, with sufficient reinforcement agent for tire casing tread.

2 – Composition for tire casing tread as claimed in claim 1, wherein the polymer is carboxyl terminated polybutadiene and wherein the compound that is made to react is a condensation product of epichlorhydrin and bis-phenol A.

3 – Composition for tire casing tread as claimed in claim 1, wherein the polymer is carboxyl terminated poly-diobutadiene and the body that is made to react is a condensation product of epichlorhydrin and bis-phenol A.

4 – Composition for tire casing tread as claimed in claim 1, wherein the polymer is a mixture of hydroxyl terminated polybutadiene and amino terminated polyoxypropylene, and the body that is made to react is a condensation product of epichlorhydrin and bis-phenol A.

5 – Composition for tire casing tread as claimed in one of claims 1 and 2, wherein the product of the reaction of the polymer and the body that is made to react with this polymer is cured using peroxide.

6 – Method for producing tread for tire casings, wherein a polymer of the class made up of homopolymers and polycarboxylated copolymers of conjugated dienes containing 4 to 6 carbon atoms, the polycarboxylated copolymers of such a conjugated diene and a vinyl-aromatic monomer, these polycarboxylated copolymers of such a conjugated diene and of a vinyl nitrile monomer, the polycarboxylated polymers of olefin containing 3 to 8 carbon atoms and polyethers and polycarboxylated polyesters, on the one hand, is made to react with a body chosen from the class made up of aliphatic and aromatic di-epoxydized resins, carbodiimides, diisocyanates and glycerides, by adding sufficient reinforcement agent to obtain a tread for tire casing.

7 – Method as claimed in claim 6, wherein the polymer is carboxyl terminated polybutadiene and the body that is made to react with the polymer is a condensation product of epichlorohydrin and bis-phenol A.

8 – Method as claimed in claim 6, wherein the polymer is carboxyl terminated polyisobutylene and the body that is made to react with the polymer is a condensation product of epichlorohydrin and bis-phenol A.

9 – Method as claimed in one of claims 6 and 7, wherein the product of the reaction of the polymer is subjected to curing using a peroxide.

SOLE PLATE

[Figure]

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication :  
(A n'utiliser que pour  
le classement et les  
commandes de reproduction).

**2.187.808**

②1 N° d'enregistrement national  
(A utiliser pour les paiements d'annuités,  
les demandes de copies officielles et toutes  
autres correspondances avec l'I.N.P.I.)

**73.20820**

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

1<sup>re</sup> PUBLICATION

- ②2 Date de dépôt ..... 7 juin 1973, à 16 h 19 mn.  
④1 Date de la mise à la disposition du public de la demande..... B.O.P.I. — «Listes» n. 3 du 18-1-1974.
- ⑤1 Classification internationale (Int. Cl.) C 08 d 5/02; B 29 h 17/00; B 60 c 11/00.
- ⑦1 Déposant : Société dite : THE FIRESTONE TIRE & RUBBER COMPANY, résidant aux États-Unis d'Amérique.
- ⑦3 Titulaire : *Idem* ⑦1
- ⑦4 Mandataire : Simonnot, Rinuy, Santarelli.
- ⑤4 Production d'une composition pour bande de roulement pour enveloppe pneumatique.
- ⑦2 Invention de :
- ③3 ③2 ③1 Priorité conventionnelle : *Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 8 juin 1972, n. 260.793 au nom de Joseph C. Sanda, Jr.*

La présente invention concerne un nouveau procédé pour produire des enveloppes pneumatiques pour véhicules. On peut obtenir le corps ou la carcasse de l'enveloppe par coulée centrifuge d'une composition de caoutchouc liquide et qui ne com-  
5 porte donc pas d'élément de renforcement. Cependant, cette composition peut contenir de courtes fibres ou des pigments etc., et elle peut présenter à l'analyse une composition typique des carcasses d'enveloppes pneumatiques classiques. La bande de roulement n'est pas obtenue par coulée, mais on la  
10 place habituellement dans un moule et l'on dispose contre cette bande la carcasse de l'enveloppe pneumatique. On peut utiliser, si nécessaire, un adhésif pour lier ou coller la carcasse de l'enveloppe pneumatique à la bande de roulement.

La bande de roulement comprend un agent de renforcement  
15 comme du noir de carbone, de la silice ou un oxyde de métal, etc. On forme cette bande par allongement des chaînes d'un polymère poly-carboxylé provenant de la classe constituée par :

(a) des homopolymères ou des copolymères de diènes conjugués contenant 4 à 6 atomes de carbone (par exemple du poly-  
20 butadiène, du poly-isoprène, du poly-chloroprène, du poly-pipérylène, des copolymères de butadiène et d'isoprène, etc.),

(b) des copolymères d'un tel diène conjugué et d'un monomère vinyl-aromatique (par exemple des copolymères de butadiène et de styrène, d'isoprène et de styrène, de butadiène  
25 et de vinyl-naphtalène, de butadiène et d'alpha-méthyl-styrène, etc.),

(c) des copolymères d'un tel diène conjugué et d'un nitrile vinylique monomère (par exemple des copolymères de butadiène et d'acrylonitrile, d'isoprène et d'acrylonitrile, de  
30 butadiène et d'alpha- ou de bêta-méthacrylonitrile, etc.),

(d) des homopolymères ou des copolymères d'oléfines (par exemple de l'isobutylène, un copolymère de l'éthylène et du propylène, etc.),

(e) des polyesters (par exemple de la prolycaprolactone,  
35 de l'adipate de polyéthylène, etc.), et,

(f) des polyéthers (par exemple du poly-tétrahydrofuranne, du polypropylène-glycol, etc.). En variante, on peut utiliser

des polymères de type poly-amino et poly-thio provenant des mêmes classes, isolément ou en mélange avec des polymères polycarboxylés. On allonge les chaînes de la matière polycarboxylée à l'aide de (1) une résine diépoxyde aliphatique ou aromatique, (2) une aziridine, (3) un carbodiimide, (4) un diisocyanate ou (5) un glycéride, les réactions avec ce dernier agent étant des réactions de transestérification. On peut utiliser une vulcanisation auxiliaire à l'aide de soufre ou de peroxyde. La liste des copolymères ci-dessus se réfère à des caoutchoucs produits à partir de monomères que l'on utilise en des pourcentages se situant dans les intervalles de pourcentages usuels pour des monomères, et ces copolymères dérivent d'autres monomères choisis parmi les classes convenables. Le polymère de la bande de roulement peut comprendre des mélanges de polymères ci-dessus ou bien il peut également comprendre des mélanges d'un ou plusieurs des agents précités d'allongement des chaînes.

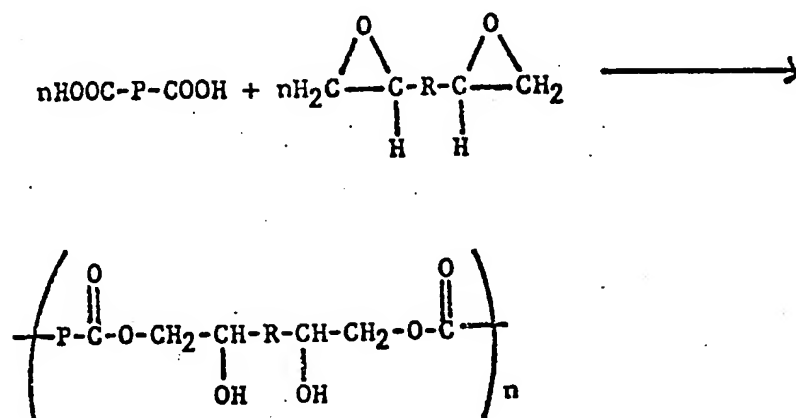
La résine diépoxyde aliphatique ou aromatique peut être, par exemple, choisie parmi un produit de condensation de l'épichlorhydrine et du bisphénol A ("Epon 828"), un éther diglycidyle du résorcinol ; du dicyclohexène époxydé ; des polyoléfines époxydées ; l'éther diglycidyle du 1,4-butane-diol, etc. L'aziridine peut être de l'oxyde de tris-(1-(2-méthyle)-aziridine)-phosphine, du "TEAMC" cyanamide), du HPT (cyanamide), des composés expérimentaux "XD-7063" et "XD-7064" (Dow), etc. Le carbodiimide peut être choisi parmi le dicyclohexyl-carbodiimide, du polycarbodiimide PCD (Naftone, Inc.), du polycarbodiimide ID-59 (DuPont), etc. Le diisocyanate peut être le 2,4-diisocyanate de toluène, du diisocyanate de hexa-méthylène, du diisocyanate de dianisidine, du diisocyanate de diphenyl-méthane, etc. Le glycéride peut être de l'huile de soja, de l'huile d'olive, de l'huile de palme, etc.

Les réactions sont connues en pratique, et les producteurs des corps à faire réagir peuvent fournir des instructions particulières pour la production des polymères à chaînes allongées.

Ainsi, par exemple, la réaction d'un polybutadiène



liquide, terminé par des groupes carboxyles, avec une résine de diépoxyde peut être illustrée par l'équation suivante :



Dans l'équation, P représente du polybutadiène (ou l'un quelconque des polymères précités) qui sont carboxylés, et l'on donne une formule générale de la résine de diépoxyde dans laquelle R est un fragment aliphatique ou aromatique. L'indice  $n$ , par exemple, peut être aussi faible que 4 environ, mais sa valeur est en général plus élevée et se situe entre 10 ou 20 et 50 ou 100 ou même davantage, les polymères à masse moléculaire supérieure étant en général préférés.

Il peut y avoir plus de deux groupes carboxyles reliés au motif polybutadiène. Quel que soit le nombre des groupes carboxyles, il faut un nombre égal de groupes époxydes (ou d'autres groupes à action d'allongement des chaînes) pour achever la réaction, comme illustré dans l'équation, et cela est vrai que l'élastomère soit du polybutadiène ou soit tout autre élastomère. Le rapport entre époxyde et COOH, tel que représenté par la formule, est au moins égal à 1,00: 1, et cela est vrai quel que soit le nombre des groupes époxydes présents et quel que soit le diépoxyde que l'on utilise pour mettre la réaction en oeuvre. Le rapport entre groupes époxydes et groupes carboxyles peut être égal 1,0:1 ou être aussi élevé que 2,5:1 ou 3,5:1 ou même être supérieur. On utilise en général pour la réaction entre les groupes carboxyles et les groupes époxydes des catalyseurs, comme du DABCO, du

diméthylamino-méthyl-phénol, du 2,4,6-tri-(diméthylamino-méthyl) -phénol, du 3,5-di-isopropyl-salicylato-chrome-(III), etc. En général, la tendance à la production d'une auto-polymérisation de la résine époxyde est d'autant plus grande que le rapport groupes époxydes/groupes COOH est plus élevé. De fortes concentrations des accélérateurs de type amine tendent à favoriser cette auto-polymérisation. Lorsque l'on utilise d'autres agents d'allongement des chaînes, les rapports entre l'agent d'allongement des chaînes et le groupe carboxyle se situent dans les mêmes intervalles que ceux décrits pour le rapport époxyde/COOH. On peut avantageusement utiliser des processus auxiliaires de vulcanisation à l'aide de soufre ou d'un peroxyde, en utilisant une à quatre ou jusqu'à huit parties d'agents auxiliaires de vulcanisation pour cent parties de polymère.

La quantité du diépoxyde (ou d'un autre agent d'allongement des chaînes) à utiliser dépend des facteurs suivants :

- (1) la masse moléculaire du polymère ;
- (2) le nombre des fonctions (ou fonctionnalités) du polymère ;
- (3) la masse moléculaire de l'agent d'allongement des chaînes ;
- (4) le nombre des fonctions (ou fonctionnalité) de l'agent d'allongement des chaînes ;
- (5) la quantité des impuretés réactives ; et
- (6) les sites réactifs se trouvant sur les surfaces des charges que l'on utilise, comme du noir de carbone, etc.

Ainsi, il est impossible de suggérer de façon précise la quantité qu'il faut utiliser de ces agents d'allongement des chaînes.

L'allongement des chaînes des polymères terminés par des groupes carboxyles, sous l'influence d'autres agents d'allongement des chaînes, est connu en pratique et, en règle générale, les réactions seront catalysées par des catalyseurs connus.

On peut incorporer dans la composition de la bande de roulement du caoutchouc solide, des déchets de caoutchouc,

du caoutchouc régénéré, etc. La bande de roulement selon la présente invention comprendra toute quantité importante de vulcanisat provenant d'un polymère ayant un squelette contenant deux ou plusieurs groupes carboxyles, amino ou thio dont l'allongement des chaînes a été effectué comme décrit, et l'élastomère de la bande de roulement peut contenir jusqu'à 100 pour cent de ce polymère.

Pour la production des enveloppes pneumatiques par coulée centrifuge, on a utilisé un certain nombre de matières élastomères. On choisit ces matières en raison de leurs propriétés d'aptitude à l'écoulement, avec la possibilité d'un durcissement subséquent leur faisant prendre un état caoutchouteux convenable pour l'utilisation dans des enveloppes pour véhicule, que ces enveloppes soient pneumatiques ou non pneumatiques (bandage plein). Il a cependant été trouvé que les propriétés voulues pour la bande de roulement d'une enveloppe, comme la résistance au dérapage, etc., ne sont pas compatibles avec les propriétés nécessaires pour les flancs, comme la solidité mécanique et un module élevé, par exemple. Par conséquent, on a suggéré la production d'enveloppes composites, dans lesquelles on utilise des matériaux différents pour la portion servant de bande de roulement et pour la carcasse ou les flancs de l'enveloppe. Une telle construction utilise une section pré-formée de bande de roulement, formée d'une composition de caoutchouc naturel ou synthétique solide, que l'on place dans un moule ; on obtient par moulage centrifuge sur cette bande de roulement les flancs en une composition de poly-uréthane, afin de former une enveloppe composite. Voir, par exemple le brevet britannique N° 1 118 428. La principale difficulté dans ce type d'assemblage ou de construction réside en l'obtention d'une bonne adhérence entre la bande de roulement et la carcasse de l'enveloppe, puisque ces matières sont chimiquement très différentes.

On peut considérer que diverses formulations décrites dans le présent mémoire sont semblables à des formulations connues. Mais la Demanderesse tient à souligner que l'utilisation de telles formulations ou compositions de mélange

produire des bandes de roulement pour pneumatiques, séparément des carcasses ou corps de ces enveloppes pneumatiques, est nouvelle et brevetable.

- On doit distinguer les compositions pour bande de roulement, que l'on utilise pour la mise en oeuvre de la présente invention, d'autres compositions pour pneumatiques, car ces compositions pour bande de roulement doivent avoir de bonnes caractéristiques de roulement en traction, aussi bien à l'état sec qu'humide, et une bonne résistance au dérapage.
- Il est important que, si un pneumatique dérape, la bande de roulement ne soit pas chauffée au point de <sup>faire</sup> fondre suffisamment le caoutchouc pour empêcher le pneumatique d'avoir encore une bonne résistance au dérapage. Les compositions pour bande de roulement doivent être résistantes à l'abrasion afin de présenter une longue durée possible de service. De même, les compositions non vulcanisées pour bande de roulement peuvent être bien plus rigides que celles servant dans le reste de la carcasse d'une enveloppe pneumatique.

- La composition pour bande de roulement peut être un mélange des différents polymères indiqués ici, et cette composition peut contenir de faibles quantités d'autres élastomères. Elle comprendra au moins 25 ou 50 pour cent, ou même davantage, d'un polymère de type polycarboxylé, thio ou amino. Le polymère peut comporter par chaîne plus de deux groupes réactifs. Il peut y en avoir jusqu'à 5 groupes réactifs ou même davantage dans certains cas. Cependant, le nombre moyen des fonctions ne sera habituellement pas supérieur à 3,0. On détermine le nombre moyen des fonctions (ou fonctionnalité) à partir des données concernant la teneur en groupe carboxyle, thio ou amino (par exemple les données obtenues par titrage à l'aide de KOH) et à partir de données concernant la masse moléculaire (par exemple la masse moléculaire déterminée par osmométrie en phase vapeur, la masse moléculaire déterminée par mesure de la viscosité en solution diluée, la chromatographie de traversée ou de perméation d'un gel, etc.), et il y a des difficultés considérables pour obtenir de cette façon une indication précise du nombre des

groupes fonctionnels.

Les ingrédients de mélange que l'on trouve dans la composition pour bande de roulement peuvent appartenir à n'importe quel type d'agent de renforcement, par exemple du noir de carbone comme GPF, ISAF, SAF, etc., de la silice précipitée, etc. On peut utiliser n'importe quel type d'huile ramolis-  
sante, comme des huiles paraffiniques, naphéniques et aromatiques, du phthalate de dioctyle, etc. Les huiles fortement aromatiques semblent offrir certains avantages par rapport aux autres huiles.

Tel qu'il sert ici, le terme "pigment" comprend des pigments de renforcement, des anti-oxygène ou anti-oxydants, des anti-ozone, des charges, du soufre, des peroxydes, etc.

On peut utiliser divers types d'anti-oxygène, d'anti-ozone, etc., comme suggéré par la pratique antérieure de l'utilisation de ces composés dans les caoutchoucs. Cependant, les phénols présentant un empêchement stérique sont probablement les plus utiles, car ils sont probablement les composés qui réagissent le moins avec les agents d'allongement des chaînes.

On peut utiliser n'importe lequel des peroxydes usuels pour compléter la vulcanisation.

On peut soumettre à un allongement des chaînes, isolément ou dans des mélanges avec des polymères terminés par des groupes carboxyles, d'autres polymères présentant des groupes terminaux différents, comme des polymères terminés par des groupes amino (mais non pas par des groupes amino-tertiaires) et ayant des squelettes provenant de polyéthers de polyesters, de poly-butadiène, d'un copolymère butadiène-styrène, etc., et des polymères terminés par des groupes thiols ayant les mêmes types de squelettes. On peut utiliser avec les polymères comprenant des groupes terminaux amino et thiols les mêmes agents d'allongement des chaînes que ceux servant pour les polymères carboxylés.

Le mode opératoire de production des compositions pour bande de roulement implique habituellement deux stades. Dans le premier stade, on pré-mélange et broie, de préférence

dans un broyeur pour peinture à trois rouleaux ou cylindres, un broyeur "Attritor", un malaxeur Brabender, etc., le polymère et tous les ingrédients du mélange, sauf les agents d'allongement des chaînes, de façon à disperser finement les pigments de renforcement et les autres types de pigments. On désigne cette matière comme étant un mélange-maître, et cette matière présente une durée possible de conservation quasi infinie. Dans le second stade, on incorpore l'agent d'allongement des chaînes dans le mélange-maître et l'on place la composition résultante pour bande de roulement dans le moule juste avant de couler sur cette bande de roulement la carcasse de l'enveloppe pneumatique. On effectue commodément le mélange dans le même type d'appareillage que celui ayant servi à produire le mélange maître ou dans un autre type de chambre de mélange comme un malaxeur Baker-Perkins. L'intervalle de temps s'écoulant entre le moment du mélange de l'agent d'allongement des chaînes dans le mélange maître et le moment de la coulée de la composition de formation de la carcasse de l'enveloppe sur la composition de bande de roulement doit être aussi bref que possible. L'adhérence de la bande de roulement au reste de l'enveloppe ou à la carcasse de l'enveloppe dépend d'un peu d'allongement des chaînes de la composition de bande de roulement avant l'addition de la composition pour carcasse dans le moule. On peut également régler la vitesse ou le taux d'allongement des chaînes en faisant varier le pourcentage de catalyseur présent.

Ce qui est indiqué ci-dessus est donné à titre illustratif, et l'on peut, si on le désire, utiliser d'autres modes opératoires et un autre appareillage.

La figure unique du dessin annexé est une coupe d'une enveloppe pneumatique préparée selon la présente invention. La bande de roulement (A) peut avoir n'importe quelle épaisseur voulue, et la ligne ou zone de séparation entre la bande de roulement (A) et le reste de l'enveloppe (carcasse B) peut varier d'emplacement et de configuration. Les talons de l'enveloppe sont désignés par C.

L'invention propose une composition pour bande de

roulement sur laquelle on peut mouler par centrifugation une carcasse d'enveloppe pneumatique. La portion de bande de roulement et la portion des flancs possèdent des propriétés différentes mais elles sont fermement rattachées les unes aux autres pour produire une structure solidaire. On peut utiliser un adhésif pour unir ces deux portions.

On forme habituellement l'enveloppe pneumatique en disposant tout d'abord la composition pour bande de roulement dans un moule de confection d'une enveloppe pneumatique, et en disposant ensuite contre la bande de roulement la composition génératrice de la carcasse de l'enveloppe pneumatique, par exemple en coulant par centrifugation une composition liquide contre la bande de roulement. On peut également disposer contre la bande de roulement un corps ou une carcasse d'enveloppe classique. On vulcanise ensuite ensemble la composition de bande de roulement et la composition de carcasse d'enveloppe, ce qui forme une liaison solide entre ces compositions. On peut, lorsque cela est nécessaire, utiliser un adhésif.

On peut placer dans le moule des cablées ou plis de renforcement sur la bande de roulement avant de couler la composition de formation de la carcasse de l'enveloppe pneumatique, mais un renforcement n'est pas nécessaire. On peut, si on le désire, incorporer de courts filaments de renforcement dans la composition pour bande de roulement.

Pour produire la composition pour bande de roulement, on peut librement mélanger ou interchanger les polymères polycarboxylés, de type thio ou amino, et l'on peut effectuer l'allongement des chaînes en utilisant des mélanges d'agents d'allongement des chaînes.

On effectue commodément la détermination du niveau ou pourcentage optimal d'agent d'allongement des chaînes en vulcanisant de faibles quantités d'un mélange-maître avec addition de diverses proportions d'un agent d'allongement des chaînes (en utilisant divers rapports entre l'agent d'allongement des chaînes et les groupes réactifs terminaux), et en choisissant parmi ces proportions le rapport qui donne les

propriétés voulues du vulcanisat.

La pratique se réfère à un appareillage utilisable pour la coulée d'enveloppes pneumatiques comme, par exemple, ce qui est décrit dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 3 555 141. On peut utiliser un tel appareillage, éventuellement perfectionné, pour produire les enveloppes pneumatiques à partir des compositions de bande de roulement de la présente invention. On supporte de n'importe quelle façon convenable les talons dans la cavité du moule. On dispose de façon convenable la bande de roulement dans la portion du moule correspondant à cette bande de roulement, et l'on peut couler ou disposer autrement contre cette bande de roulement la composition pour carcasse de l'enveloppe pneumatique. On peut utiliser une composition classique pour corps ou carcasse d'enveloppe pneumatique. Des compositions convenant pour une coulée de cette carcasse sont connues en pratique. On pourra par exemple se référer au brevet britannique N° 1 139 643.

La présente invention concerne la production de compositions pour bande de roulement dans un moule. On peut couler par centrifugation dans le moule la carcasse de l'enveloppe pneumatique sur la composition pour bande de roulement. La composition pour bande de roulement est habituellement si visqueuse qu'elle ne coule pas facilement pendant le moulage par coulée de la carcasse. On peut appliquer cette composition pour bande de roulement dans le moule à la truelle ou par un processus analogue, et l'on peut utiliser un gabarit, semblable, quoiqu'un peu plus long, à celui décrit dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 3 555 141 précité.

Lors du moulage d'une enveloppe pneumatique, il peut s'avérer souhaitable d'utiliser un agent de séparation, comme une huile de type poly-(méthyl-silicone) que l'on applique par pulvérisation en aérosol sur les surfaces internes du moule pour faciliter la séparation du produit moulé avec le moule.

Les exemples suivants servent à illustrer, mais non à limiter, l'invention.

Dans les exemples qui suivent, on utilise des marques



commerciales et désignations pour identifier les matières dont on donne ci-après les compositions :

- 5                    "Adiprène L-167" :      Poly-tétrahydrofuranne liquide, terminé par des groupes isocyanates ; 6,3 pour cent de NCO. Densité :  $1,07 \pm 0,02$  ; produit chez DuPont.
- "DABCO" :                    1,4-diaza-bicyclo[2.2.2]-octane.
- Diaziridine
- 10                  "XD-7063" :                    Diaziridine polymère expérimentale, présentant une masse typique de 1'équivalent d'amine de 300 ; vendue par The Dow Chemical Company.
- 15                    Diaziridine
- "XD-7064" :                    Comme "XD-7063", sauf que la masse typique de 1'équivalent d'amine est de 560.
- "DiCup 40 C" :                    Peroxyde de dicumyle à 40 pour cent, vendu par Hercules.
- 20                    Enjay "EMD-590" :                    Poly-isobutylène liquide terminé par des groupes carboxyles, vendu par Enjay.
- "Epon 828" :                    Produit de condensation de 1'épichlorhydrine et du bisphénol A, vendu par Shell
- 25
- Mélange "V-780" de résine époxyde/noir de carbone :
- 30                    Pâte 10/90 noir de carbone/résine époxyde, vendue par The Color Division of Ferro Corp.
- "Ethyl 702" :                    4,4'-méthylène-bis(2,6-di-tertio-butyl-phénol), anti-oxygène produit par Ethyl Corporation.
- 35                    Plastifiant "Flexol EPO" :                    Huile de soja époxydée, vendue par Union Carbide.

- Noir ISAF ; Noir de four à huile intermédiaire, à super-résistance à l'abrasion.
- 5 "Jeffamine D-2000" : Polyoxypropylène liquide terminé par des groupes amino; vendu par Jefferson Chemical Co.
- MOCA : Méthylène-bis-ortho-chloraniline, vendue par DuPont.
- Noir SAF : Noir de four à super-résistance à l'abrasion.
- 10 "Shell Dutrex 916" : Huile de ramollissement du caoutchouc, vendue par Shell Oil Company.
- "Silicone Oil
- 15 DC-200" : Huile de type silicone, vendue pour la lubrification des moules et produite par Dow-Corning Company.
- 20 "Thiokol HC-434" : Poly-butadiène liquide terminé par des groupes carboxyles et vendu par Thikol.
- Les propriétés indiquées ci-après ont été déterminées par application des essais suivants bien établis :
- 25 Endurance DOT : Essai d'endurance MVSS 109 du "Department of Transportation" (Ministère fédéral des Transports des Etats-Unis d'Amérique)
- Déformation permanente sous compression : ASTM D-395 - Méthode B
- 30 Adhérence : ASTM D-413-39 - Procédé machine; échantillons en bandes
- Module à 100 pour cent ou 300 pour cent -
- Résistance à la traction -
- 35 Allongement limite : ASTM D-412-62 T - Poinçon "C"
- Déchirure en anneau
- (déchirure en croissant) : ASTM D-624-54 - Poinçon "B"

Dureté Shore A : ASTM D-2240-64 T  
 Rebondissement d'une bille d'acier J. H. Dillon, I. B. Prettyman et G. L. Hall - J. Appl. Phys., 15, 309 (1944).

5

Dans les exemples 1 et 2 qui suivent, on donne deux groupes de propriétés : les propriétés du vulcanisat obtenu en laboratoire et les résultats de l'étude du comportement de la bande de roulement pour pneumatiques. Dans la plupart des cas, les deux groupes de résultats proviennent de la vulcanisation du même mélange pour bande de roulement. Les exceptions à cette règle sont indiquées dans le cas d'exemples particuliers.

Puisque l'on produit plusieurs enveloppes pneumatiques à partir de la composition de chaque exemple, on donne des résultats moyens pour les propriétés des vulcanisats obtenus en laboratoire.

Les exemples qui concernent la production d'une enveloppe pneumatique comprennent les résultats d'essais effectués sur des enveloppes ayant comme bande de roulement des compositions dont la formule est donnée séparément dans chaque exemple, et ayant des carcasses d'enveloppes pneumatiques préparées à partir du mélange suivant :

		<u>Parties en poids</u>
25	"Adiprène L-167"	100
	Huile de silicone "DC-200"	0,1
	Mélange "V-780" de résine époxyde	2,5
	et de noir de carbone	
	Phtalate de di(2-éthyl-hexyle)	
30	MOCA	19, 20 ou 21.

Dans certains cas, on ne donne pas de couleur spéciale à la carcasse de l'enveloppe, et l'on omet alors d'incorporer le mélange "V-780" de résine époxyde et de noir de carbone. La variation de la teneur en MOCA est due des variations, d'un lot à un autre, du pourcentage NCO dans le "Adiprène L-167", et l'on utilise plus de MOCA pour les compositions ayant une plus forte teneur en NCO.

35

La formule de composition n'est donnée qu'à titre illustratif, et l'on peut utiliser d'autres compositions dans lesquelles il y a des élastomères comportant des sites capables de réagir avec les sites réactifs se trouvant dans les compositions pour bandes de roulement.

On prépare la composition pour carcasse dans un récipient en acier inoxydable pouvant servir sous pression (autoclave), muni d'un agitateur mécanique, d'une enveloppe de chauffage et d'une enveloppe de refroidissement, de connexions pour la fourniture de l'azote et pour créer un vide dans l'espace libre du récipient, et une conduite de décharge comportant une soupape et située au fond du récipient. On introduit ensemble dans le récipient, sous atmosphère d'azote, le prépolymère et tous les ingrédients, sauf MOCA, et l'on ferme le récipient. On fait ensuite régner dans ce récipient un vide correspondant à 3 à 5 millimètre de pression absolue, et l'on agite et chauffe le contenu à 72° C durant deux heures, après quoi on ouvre le récipient et l'on balaye à l'azote l'espace libre qui se trouve dans ce récipient.

On fait fondre la MOCA, on la met en surfusion par refroidissement à 37° C et on l'ajoute au récipient tout en agitant. On applique à nouveau un vide et l'on agite le mélange durant trois minutes. On introduit ensuite de l'azote sous pression dans le récipient, et l'on refoule le contenu par la conduite de décharge dans un moule contre la composition pour bande de roulement, préalablement appliquée dans la portion du moule correspondant à la bande de roulement. On maintient la rotation centrifuge du moule et l'on maintient la température du four à 121° C durant deux heures, après quoi on continue une rotation à l'air libre pour refroidir le moule. Au bout de cette période de temps, on arrête la rotation et l'on retire l'enveloppe du moule. La plupart des bandes de roulement se vulcanisent complètement pendant ce cycle.

On trouvera ci-après des exemples illustrant les compositions utilisables pour former la bande de roulement.

Exemple 1Formule de mélange :

- 5
- 100 parties de "Thiokol HC-434"
  - 50 parties de noir ISAF
  - 5 parties de "Shell Dutrex 916"
  - 1 partie de "Ethyl 702"
  - 3 parties de DABCO
  - 23,3 parties de "Epon 828".

10 On mélange dans un broyeur à trois rouleaux pour peinture tous les ingrédients, sauf "Epon 828", pour produire un mélange-maitre. On mélange ce mélange-maitre et "Epon 828" dans un malaxeur Baker-Perkins (pour enveloppes pneumatiques), on étale le mélange à la main dans les moules et l'on fait durcir durant trois heures à 100° C.

15 Propriétés physiques :

Résistance à la traction :	124,25 kg/cm <sup>2</sup> à 230 pour cent d'allongement
Résistance à la traction à 100° C :	52,5 kg/cm <sup>2</sup> à 150 pour cent d'al- longement
Déchirure en anneau à 100° C :	44 kg par 2,54 centimètres
Rebondissement à 22,8° C :	60 pour cent
25 Rebondissement à 100° C :	44 pour cent
Dureté Shore A :	87
Déformation permanente après vingt- deux heures de compression à 70° C	76 pour cent
Adhérence à une composition de 30 carcasse coulée :	34 kg par 2,5 cen- timètres à 22,8° C

Les essais de déformation permanente sous compression et d'adhérence ont été effectués sur un même lot de laboratoire.

35 Propriétés de la bande de roulement de pneumatiques  
(Dimension E 78-14)

Endurance DOT : 930 km - boursoufflure de la bande

de roulement.

Mode opératoire pour la vulcanisation de la bande  
de roulement :

5 On applique à l'aide d'un gabarit chauffé ( $71^{\circ}$  -  $77^{\circ}$  Celsius) la bande de roulement dans le moule pour production d'enveloppes pneumatiques et l'on soumet la composition à un pré-durcissement durant trente minutes à  $107^{\circ}$  C.

10 On laisse la bande de roulement refroidir durant cinquante-neuf minutes, cependant que l'on effectue divers opérations d'assemblages, puis l'on chauffe à nouveau durant huit minutes à  $107^{\circ}$  C. On coule alors en deux minutes la composition pour carcasse (les dispositifs de chauffage fonctionnant encore et étant réglés à  $107^{\circ}$  C) et l'on continue à chauffer à  $107^{\circ}$  C pendant vingt minutes supplémentaires. On applique ensuite la vulcanisation principale (deux heures à  $121^{\circ}$  C), après quoi on refroidit l'enveloppe pneumatique en la faisant tourner durant une heure.

Exemple 2

Composition du mélange :

- 20 - 100 parties de "Thiokol HC-434"
- 50 parties de noir de carbone ISAF
- 10 parties d'huile "Shell Dutrex 916"
- 1 partie de "Ethyl 702"
- 3 parties de DABCO
- 25 - 22,98 parties de "Epon 828"

Propriétés physiques (tous les échantillons ont été vulcanisés durant trois heures à  $100^{\circ}$  C) :

Résistance normale à

la traction :  $24,5 \text{ kg/cm}^2$  à 470 pour cent  
d'allongement

30 Après quatre jours  
de vieillissement à  $100^{\circ}$   
Celsius :

- Résistance à la  
35 traction  $99,75 \text{ kg/cm}^2$  à 400 pour cent  
d'allongement

- Déchirure (en

- croissant) par un anneau  
chaud à 100° C 11,3 kg/2,54 centimètres
- Rebondissement à  
22,8° C 53 pour cent
- 5 - Rebondissement à  
100° C 27 pour cent
- Dureté Shore A 72
- Déformation per-  
manente après vingt-deux  
10 heures de compression à  
70° C 26 pour cent
- Propriétés de la bande de roulement de l'enveloppe  
pneumatique (dimensions E 78-14)
- 15 Endurance DOT : 16 kilomètres, la bande de rou-  
lement se sépare complètement  
de la carcasse
- Mode opératoire de vulcanisation de la bande de rou-  
lement :
- 20 Le cycle de vulcanisation est le même dans ce cas  
que pour l'exemple 1, sauf que l'on prend quatre-vingt-dou-  
ze minutes pour les diverses opérations de l'assemblage.
- Exemple 3
- Composition du mélange :
- 25 - 100 parties de "Enjay EMD-590"
- 25 parties de noir ISAF
- 5 parties de DABCO
- 30,6 parties de "Epon 828"
- Propriétés physiques :
- 30 - Résistance à la  
traction (après trente-cinq  
minutes de vulcanisation  
à 149° C) 82,25 kg/cm<sup>2</sup> à 160 pour cent  
d'allongement
- Rebondissement  
35 (après cinquante-cinq mi-  
nutes de vulcanisation à  
149° C) :

A 22,8° C : 12 pour cent  
 A 100° C : 27 pour cent

- Dureté Shore A  
 (après cinquante-cinq minutes de vulcanisation à 149° C) 84

- Déformation permanente après vingt-deux heures de compression à 70° C (cinquante-cinq minutes de vulcanisation à 149° C) 48 pour cent.

L'exemple 3 montre l'utilisation de poly-isobutylène liquide, terminé par des groupes carboxyles, dans une composition de mélange pour bande de roulement.

#### Exemple 4

##### Composition du mélange :

- 100 parties de "Thiokol HC-434"
- 50 parties de noir ISAF
- 5 parties d'huile "Shell Dutrex 916"
- 1 partie de "Ethyl 701"
- 3 parties de DABCO
- 17,5 parties de "Epon 828"

##### Propriétés physiques :

- Résistance normale à la traction (après cinquante-cinq minutes de vulcanisation à 149° C) 84 kg/cm<sup>2</sup> à 540 pour cent d'allongement

- Après quatre jours de vieillissement à 100° C, résistance à la traction (cinquante-cinq minutes de vulcanisation à 149° C) 113,75 kg/cm<sup>2</sup> à 280 pour cent d'allongement

- Résistance à la traction à 100° C (cinquante-cinq minutes de vulcanisation à 149° C) 42 kg/cm<sup>2</sup> à 370 pour cent d'allongement



- Déchirure (en croissant) par un anneau à 100° C (après cinquante-cinq minutes de vulcanisation à 149° C) :

84 kg/2,54 centimètres

5 - Rebondissement d'une bille d'acier (après soixante-douze minutes de vulcanisation à 149° C) :

A 22,8° C

52 pour cent

A 100° C

33 pour cent

10 - Dureté Shore A (après soixante-douze minutes de vulcanisation à 149° C)

76

15 - Déformation permanente après vingt-deux heures de compression à 70° C (soixante-douze minutes de vulcanisation à 149° C) 63 pour cent

20 La composition de l'exemple 4 est semblable à celle des exemples 1 et 2, sauf que l'on utilise moins de "Epon 828". On notera l'amélioration dans l'épreuve de la déchirure à 100° C.

#### Exemple 5

#### Composition du mélange :

- 25
- 100 parties de "Thiokol HC-434"
  - 50 parties de noir ISAF
  - 5 parties de "Shell Dutrex 916"
  - 1 partie de "Ethyl 702"
  - 0,5 partie de DABCO
  - 10,5 parties de "Epon 828"

#### Propriétés physiques :

30 - Résistance à la traction dans des conditions normales (après quatre-vingts minutes de vulcanisation à 160° C) :

11,9 kg/cm<sup>2</sup> à 310 pour cent d'allongement

35 - Après quatre jours de vieillissement à 100° C, résistance à la traction (quatre-vingt minutes de

vulcanisation à 160° C) : .

73,5 kg/cm<sup>2</sup> à 270 pour  
cent d'allongement.

- 5 - Rebondissement d'une bille  
d'acier (après cent-quatre minutes  
de vulcanisation à 160° C) :

A 22,8° C :

31 pour cent

A 100° C :

18 pour cent

- 10 - Dureté Shore A (après tren-  
te-quatre minutes de vulcanisation  
à 160° C) :

55

- Déformation permanente  
après vingt-deux heures de com-  
pression à 70° C (cent-quatre mi-  
nutes de vulcanisation à 160° C) 76 pour cent

- 15 Dans la composition de l'exemple 5, il n'y a que  
10,5 parties de "Epon 828" pour cent parties de polymère,  
afin de réduire à son minimum l'auto-polymérisation de la  
résine époxyde.

#### Exemple 6

20

#### Composition du mélange :

- 100 parties de "Thiokol HC-434"  
- 50 parties de noir ISAF  
- 5 parties de "Shell Dutrex 916"  
- 1 partie de "Ethyl 702"  
25 - 0,5 partie de DABCO  
- 2,5 parties de "DiCup 40 C"  
- 10,5 parties de "Epon 828"

#### Propriétés physiques :

- 30 - Résistance à la traction dans  
les conditions normales (après qua-  
tre-vingts minutes de vulcanisation  
à 160° C) :

55,3 kg/cm<sup>2</sup> à 380 pour  
cent d'allongement

- 35 - Après quatre jours de vieill-  
issement à 100° C, résistance à la  
traction (quatre-vingts minutes de  
vulcanisation à 160° C) :

98 kg/cm<sup>2</sup> à 210 pour  
cent d'allongement

- Rebondissement d'une bille  
d'acier (après cent-quatre minutes  
de vulcanisation à 160° C) :

5      A 22,8° C      35 pour cent  
      A 100° C      26 pour cent

- Dureté Shore A (après cent-  
quatre minutes de vulcanisation à  
160° C) :

60

10      - Déformation permanente  
après vingt-deux heures de compres-  
sion à 138° C (cent-quatre minutes  
de vulcanisation à 160° C) :      52 pour cent

15      La composition de l'exemple 6 est identique à celle  
de l'exemple 5, sauf que l'on utilise une vulcanisation  
auxiliaire à l'aide d'un peroxyde. On notera les améliorations  
obtenues pour toutes les caractéristiques physiques.

#### Exemple 7

#### Composition du mélange :

20      - 100 parties de "Thiokol HC-434"  
      - 50 parties de Noir ISAF  
      - 5 parties de "Shell Dutrex 916"  
      - 1 partie de "Ethyl 702"  
      - 3 parties de DABCO  
      - 25,2 parties de plastifiant "Flexxol EPO"

#### Propriétés physiques :

25      - Résistance à la traction dans  
les conditions normales (après qua-  
tre-vingts minutes de vulcanisation  
à 160° C) :      39,9 kg/cm<sup>2</sup> à 190 pour  
cent d'allongement

30      - Après quatre jours de vieill-  
lissement à 100° C, résistance à la  
traction (quatre-vingts minutes de  
vulcanisation à 160° C) :      72,8 kg/cm<sup>2</sup> à 210 pour  
cent d'allongement

35      - Rebondissement d'une bille  
d'acier (après cent-quatre minutes

de vulcanisation à 160° C) :

A 22,8° C

37 pour cent

A 100° C

46 pour cent

- 5 - Dureté Shore A (cent-quatre minutes de vulcanisation à 160° C) 57

- Déformation permanente après vingt-deux heures de compression à 70° C (cent-quatre minutes de vulcanisation à 160° C)

24 pour cent

10

L'exemple 7 montre l'utilisation du plastifiant "Flexol EPO", qui est une huile de soja époxydée. La teneur moyenne en époxyde n'est que de 1,5 groupe époxyde par groupe glycéride, et l'allongement des chaînes s'effectue en partie par une réaction de trans-estérification.

15

#### Exemple 8

#### Formule de composition :

- 20 - 100 parties de "THIOLOL HC-434"  
 - 50 parties de noir ISAF  
 - 5 parties de "Shell Dutrex 916"  
 - 1 partie de "Ethyl 702"  
 - 3 parties de DABCO  
 - 2,5 parties de "DiCup 40 C"  
 - 25,2 parties de plastifiant "Flexol EPO"

#### Propriétés physiques :

25

- Résistance à la traction

dans les conditions normales (après quatre-vingts minutes de vulcanisation à 160° C) :

61,25 kg/cm<sup>2</sup> à 160 pour cent d'allongement

30

- Après quatre jours de vieillissement à 100° C, résistance à la traction (quatre-vingt minutes de vulcanisation à 160° C) :

77,7 kg/cm<sup>2</sup> à 120 pour cent d'allongement

35

- Rebondissement d'une bille d'acier (cent-quatre minutes de vulcanisation à 160° C) :

A 22,8° C : 38 pour cent

A 100° C : 48 pour cent

- Dureté Sore A (cent-quatre minutes de vulcanisation à 160° C) 60

5 - Déformation permanente après vingt-deux heures de compression à 70° C (cent-quatre minutes de vulcanisation à 120° C) : 18 pour cent

10 L'exemple 8 est semblable à l'exemple 7, sauf que l'on a utilisé une vulcanisation auxiliaire à l'aide d'un peroxyde.

#### Exemple 9

#### Composition du mélange :

- 15 - 71,5 parties de "Thiokol HC-434"
- 28,5 parties de "Jeffamine D-2000"
- 35,8 parties de noir ISAF
- 7 parties de "Shell Dutrex 916"
- 2,14 parties de DABCO
- 0,72 partie de "Ethyl-702"
- 20 - 22,2 parties de "Epon 828"

#### Propriétés physiques :

25 - Résistance à la traction dans les conditions normales (quarante-cinq minutes de vulcanisation à 138° Celsius) : 67,5 kg/cm<sup>2</sup> à 490 pour cent d'allongement

30 - Après quatre jours de vieillissement à 100° C, résistance à la traction (quarante-cinq minutes de vulcanisation à 138° C) : 101,5 kg/cm<sup>2</sup> à 330 pour cent d'allongement

- Rebndissement d'une bille d'acier (après soixante minutes de vulcanisation à 138° C) :

35 A 22,8° C : 37 pour cent

A 100° C : 28 pour cent

- Dureté Shore A (après

soixante minutes de vulcanisation à  
138° C) :

54

- Déformation permanente  
après vingt-deux heures de compres-  
sion à 70° C (après soixante minutes  
de vulcanisation à 138° C) : 75 pour cent

La composition de l'exemple 9 est un mélange de poly-  
butadiène terminé par des groupes carboxyles et de poly-oxy-  
propylène terminé par des groupes amino, avec un allonge-  
ment des chaînes effectué à l'aide d'une résine époxyde.

#### Exemple 10

##### Composition du mélange :

- 100 parties de "Thiokol HC-434"
- 50 parties de noir ISAF
- 25 parties de "Shell Dutrex 916"
- 1 partie de "Ethyl 702"
- 10,8 parties de Triéthylamine
- 97,2 parties de Diaziridine "XD-7063"

##### Propriétés physiques :

- Résistance à la traction dans  
les conditions normales (après qua-  
rante-cinq minutes de vulcanisation  
à 138° C) :

77 kg/cm<sup>2</sup> à 100 pour  
cent d'allongement

- Déchirure en croissant à  
22,8° C (après quarante-cinq minu-  
tes de vulcanisation à 138° C) : 61,5 kg/2,54 centimètres

- Rebondissement d'une bille  
d'acier (après quarante-cinq minutes  
de vulcanisation à 138° C) :

A 22,8° C :

41 pour cent

A 100° C

50 pour cent

- Dureté Shore A (après qua-  
rante-cinq minutes de vulcanisation  
à 138° C) :

75

- Essai sur flexomètre Fires-  
stone (après soixante minutes de

- vulcanisation à 138° C), température  
après 1 heure d'essai 138 ° C
- Déformation permanente après  
vingt-deux heures de compression à  
5 70° C (après quarante-cinq minutes  
de vulcanisation à 138° C) : 44 pour cent

Exemple 11Formule de composition :

- 10 - 100 parties de "Thiokol HC-434"  
- 50 parties de noir ISAF  
- 25 parties de "Shell Dutrex 916"  
- 1 partie de "Ethyl 702"  
- 10,8 parties de triéthylamine  
- 157,3 parties de Diaziridine "XD 7064"

15 Propriétés physiques :

- Résistance à la traction dans  
les conditions normales (après qua-  
rante-cinq minutes de vulcanisation  
à 138° C) : 63,7 kg/cm<sup>2</sup> à 10 pour  
cent d'allongement
- 20 - Rebondissement d'une bille  
d'acier (après quarante-cinq minu-  
tes de vulcanisation à 138° C) :
- A 22,8° C 28 pour cent  
25 A 100° C 30 pour cent
- Dureté Shore A (après qua-  
rante-cinq minutes de vulcanisation  
à 138° C) : 62
- Déformation permanente après  
30 vingt-deux heures de compression à  
70° C (quarante-cinq minutes de vul-  
canisation à 138° C) : 76 pour cent

35 Les exemples 10 et 11 montrent la vulcanisation, à  
l'aide de diaziridine, de poly-butadiène terminé par des  
groupes carboxyles.

REVENDEICATIONS

1 - Composition pour bande de roulement d'enveloppe pneumatiques, caractérisée en ce qu'elle comprend le produit de la réaction d'un polymère choisi dans la classe constituée par les homopolymères et copolymères polycarboxylés de diènes conjugués contenant 4 à 6 atomes de carbone, les copolymères polycarboxylés d'un tel diène conjugué et d'un monomère vinyl-aromatique, les copolymères polycarboxylés d'un tel diène conjugué et d'un nitrile vinylique monomère, les polymères polycarboxylés d'oléfines contenant 3 à 8 atomes de carbone et les poly éthers et polyesters polycarboxylés, d'une part, et d'un composé mis en réaction et choisi dans la classe constituée par les résines aliphatiques et aromatiques di-époxydées, la diaziridine, les carbodiimides, les diisocyanates et les glycérides, d'autre part, avec suffisamment d'agent de renforcement pour une bande de roulement d'enveloppe pneumatique.

2 - Composition pour bande de roulement d'enveloppe pneumatique selon la revendication 1, caractérisée en ce que le polymère est du polybutadiène terminé par des groupes carboxyles et en ce que le composé que l'on fait réagir est un produit de condensation de l'épichlorhydrine et du bis-phénol A.

3 - Composition pour bande de roulement d'enveloppe pneumatique selon la revendication 1, caractérisée en ce que le polymère est du poly-isobutadiène terminé par des groupes carboxyles et le corps que l'on fait réagir est un produit de condensation de l'épichlorhydrine et du bis-phénol A.

4 - Composition pour bande de roulement d'enveloppe pneumatique selon la revendication 1, caractérisée en ce que le polymère est un mélange de polybutadiène terminé par des groupes hydroxyles et de polyoxypropylène terminé par des groupes amino, et le corps que l'on fait réagir est un produit de condensation de l'épichlorhydrine et du bis-phénol A.



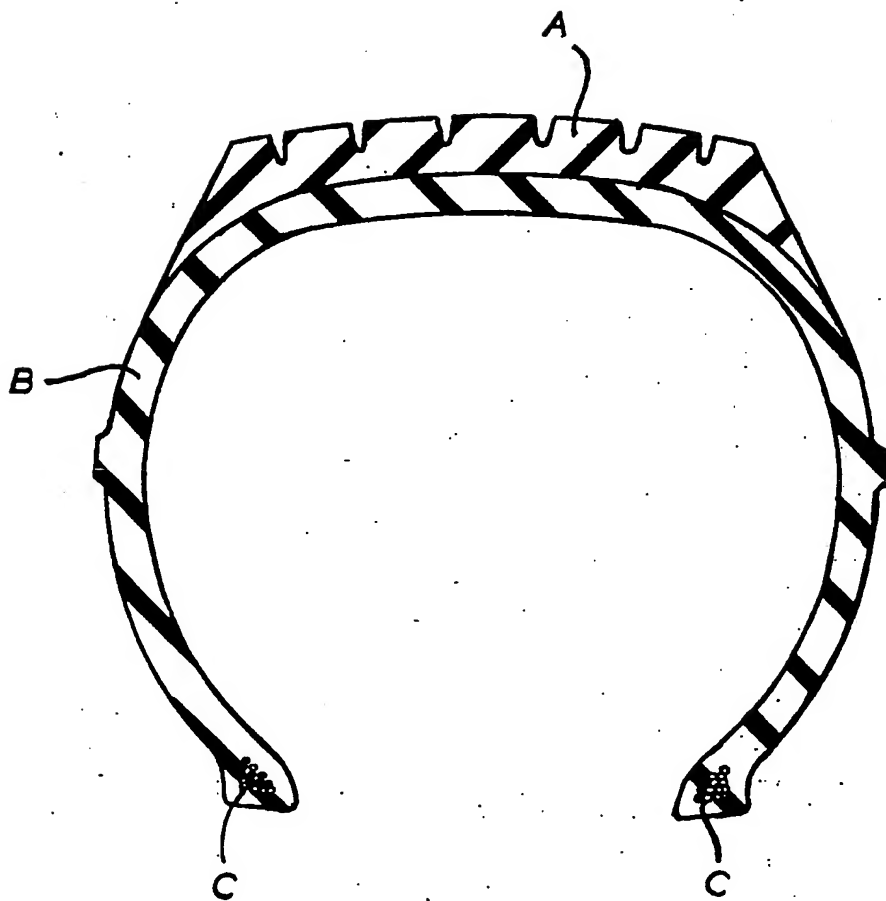
5 - Composition pour bande de roulement d'enveloppe pneumatique selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisée en ce que le produit de la réaction du polymère et du corps que l'on fait réagir avec ce polymère est vulcanisé à l'aide d'un peroxyde.

6 - Procédé pour produire une bande de roulement pour enveloppe pneumatique, caractérisé en ce qu'on fait réagir un polymère de la classe constituée par les homopolymères et les copolymères polycarboxylés de diènes conjugués contenant 4 à 6 atomes de carbone, les copolymères polycarboxylés d'un tel diène conjugué et d'un monomère vinyl-aromatique, ces copolymères polycarboxylés d'un tel diène conjugué et d'un nitrile vinylique monomère, les polymères polycarboxylés dioléfiniques contenant 3 à 8 atomes de carbone et de polyéthers et polyesters polycarboxylés, d'une part, et un corps choisi dans la classe constitué par les résines aliphatiques et aromatiques di-époxydées, la diaziridine, les carbodiimides, les diisocyanates et les glycérides, en ajoutant suffisamment d'agent de renforcement pour l'obtention d'une bande de roulement pour enveloppe pneumatique.

7 - Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que le polymère est du polybutadiène terminé par des groupes carboxyles et le corps que l'on fait réagir avec le polymère est un produit de condensation de l'épichlorhydrine et bis-phénol A.

8 - Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que le polymère est du poly-isobutylène terminé par des groupes carboxyles, et le corps que l'on fait réagir avec le polymère est un produit de condensation de l'épichlorhydrine et du bis-phénol A.

9 - Procédé selon l'une des revendications 6 et 7, caractérisé en ce qu'on soumet le produit de la réaction du polymère à une vulcanisation à l'aide d'un peroxyde.



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**